

Rec'd PCT/PTA PCT/JP2003/000500227

10/542382

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

15. 1. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月15日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-006795
[ST. 10/C]: [JP2003-006795]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

REC'D 05 MAR 2004

WIPO

PCT

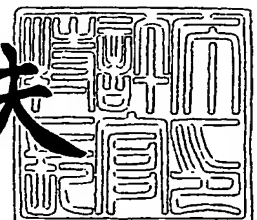
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3010818

【書類名】 特許願

【整理番号】 P233088

【提出日】 平成15年 1月15日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C01B 31/02
C08G 73/00
D01F 9/20

【発明の名称】 炭素繊維の製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂス
トン 技術センター内

【氏名】 豊澤 真一

【特許出願人】
【識別番号】 000005278
【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】
【識別番号】 100072051
【弁理士】
【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】
【識別番号】 100059258
【弁理士】
【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 074997
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712186

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭素繊維の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芳香環を有する化合物を酸化重合してフィブリル状ポリマーを得、該フィブリル状ポリマーを非酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とする炭素繊維の製造方法。

【請求項 2】 前記芳香環を有する化合物がベンゼン環を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 3】 前記ベンゼン環を有する化合物がアニリン及びアニリン誘導体からなる群から選択された少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 4】 前記芳香環を有する化合物が芳香族複素環を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 5】 前記芳香族複素環を有する化合物がピロール、チオフェン及びそれらの誘導体からなる群から選択された少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 6】 前記酸化重合が電解酸化重合であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 の何れかに記載の炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭素繊維の製造方法、特に残炭率が高く導電性に優れ、電極材料やポリマー等と複合して補強性及び機能性を与えるフィラー等の用途に好適なフィブリル状炭素繊維の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、炭素繊維としては、液相炭素化によるピッチ系炭素繊維、固相炭素化によるポリアクリロニトリル系及びレーヨン系炭素繊維、気相炭素化による気相成長炭素繊維、並びにレーザー法やアーク放電法によるカーボンナノチューブ類等

が知られている。これらのうち、ピッチ系炭素繊維、ポリアクリロニトリル系炭素繊維及びレーヨン系炭素繊維の製造工程においては、繊維状前駆体を得るために紡糸工程が必要であり、製造工程が複雑となると共に、 $1\mu\text{m}$ より細い繊維を得ることが困難である。また、気相成長炭素繊維の製造においては、製造設備が高価で且つ収率が高くないなど量産方法が必ずしも確立されているとはいえないという問題がある。更に、カーボンナノチューブ類の製造についても製造設備が高価である上、効率的な量産技術は検討段階にあり、 $0.1\mu\text{m}$ を超える繊維径のものを得ることが難しいという問題がある。

【0003】

一方、下記特許文献1には、不融化工程を必要とせず、導電率等の電気特性を制御することが可能で、残炭率が高く且つ導電性に優れた炭素質粉末を得る方法が記載されているが、該方法ではポリアニリン粉末を原料とするため、紡糸工程を経ずに炭素繊維を得ることはできない。

【0004】

【特許文献1】

特開平5-178603号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、紡糸工程及び不融化工程を必要とせず、残炭率が高く且つ導電性に優れ、特に30～数百nmの繊維径の炭素繊維を効率良く得ることができ、更に得られる炭素繊維の導電率等の電気特性を制御することが可能な炭素繊維の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、芳香環を有する化合物から得られたフィブリン状ポリマーを原料とすることにより、紡糸工程及び不融化工程を必要とせず、導電率等の電気特性を制御することが可能で、残炭率が高く、導電性に優れ、30～数百nmの繊維径の炭素繊維が効率良く製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

即ち、本発明の炭素繊維の製造方法は、芳香環を有する化合物を酸化重合してフィブリル状ポリマーを得、該フィブリル状ポリマーを非酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とする。

【0008】

本発明の炭素繊維の製造方法の好適例においては、前記芳香環を有する化合物がベンゼン環を有する化合物である。ここで、該ベンゼン環を有する化合物は、アニリン及びアニリン誘導体からなる群から選択された少なくとも一種の化合物であるのが特に好ましい。

【0009】

本発明の炭素繊維の製造方法の他の好適例においては、前記芳香環を有する化合物が芳香族複素環を有する化合物である。ここで、該芳香族複素環を有する化合物は、ピロール、チオフェン及びそれらの誘導体からなる群から選択された少なくとも一種の化合物であるのが特に好ましい。

【0010】

本発明の炭素繊維の製造方法の他の好適例においては、前記酸化重合が電解酸化重合である。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の炭素繊維の製造方法は、(i)芳香環を有する化合物を酸化重合してフィブリル状ポリマーを得、(ii)該フィブリル状ポリマーを非酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とする。本発明の炭素繊維の製造方法では、紡糸工程や不融化工程が必要でないため、工程数が少なく、生産性に優れ、コストも安い。

【0012】

本発明の炭素繊維の製造方法に用いる芳香環を有する化合物としては、ベンゼン環を有する化合物、芳香族複素環を有する化合物を挙げることができる。ここで、ベンゼン環を有する化合物としては、アニリン及びアニリン誘導体が好ましく、芳香族複素環を有する化合物としては、ピロール、チオフェン及びこれらの誘

導体が好ましい。これら、芳香環を有する化合物は、一種単独で用いられても、二種以上の混合物として用いられてもよい。

【0013】

本発明の炭素繊維の製造方法では、上記芳香環を有する化合物を酸化重合してフィブリル状ポリマーを得る。上記フィブリル状ポリマーは、直径が30～数百nmで、好ましくは40～500nmであり、長さが0.5～100000 μm で、好ましくは1～10000 μm である。

【0014】

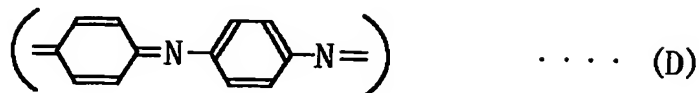
上記酸化重合法としては、電解酸化重合法と化学的酸化重合法が挙げられるが、電解酸化重合法が好ましい。また、酸化重合においては、原料の芳香環を有する化合物と共に、酸を混在させることが好ましい。この場合、酸の負イオンがドーパントとして合成されるフィブリル状ポリマー中に取り込まれ、導電性に優れたフィブリル状ポリマーが得られ、このフィブリル状ポリマーを用いることにより最終的に炭素繊維の導電性を更に向上させることができる。

【0015】

この点について更に詳述すると、例えば、重合原料としてアニリンを用いた場合、アニリンを HBF_4 を混在させた状態で酸化重合して得られるポリアニリンは、通常下記式(A)～(D)に示した4種のポリアニリンが混在した状態になる。即ち、ベンゾノイド＝アミン状態(式A)、ベンゾノイド＝アンモニウム状態(式B)、ドーブ＝セミキノンラジカル状態(式C)及びキノイド＝ジイミン状態(式D)の混合状態となるものである。ここで、上記各状態の混合比率は特に制限されるものではないが、ドーブ＝セミキノンラジカル状態(式C)を多く含んでいる方がキノイド＝ジイミン状態(式D)が大部分であるよりも最終的に得られる炭素繊維の残炭率及び導電率が高くなる。従って、ドーブ＝セミキノンラジカル状態(式C)を多く含むポリアニリンを得るためには、重合時に酸を混在させることが好ましい。なお、重合の際に混在させる酸としては、上記 HBF_4 に限定されるものではなく、種々のものを使用することができ、 HBF_4 の他、 H_2SO_4 、 HCl 、 HClO_4 等を例示することができる。ここで、該酸の濃度は、0.1～3mol/Lが好ましく、0.5～2.5mol/Lがより好ましい。

【0016】

【化1】



【0017】

上記ドーブ＝セミキノンラジカル状態(式C)の含有割合（ドーピングレベル）は適宜調節することができ、この含有割合（ドーピングレベル）を調節することにより、得られる炭素繊維の残炭率及び導電率を制御することができ、ドーピングレベルを高くすることにより得られる炭素繊維の残炭率及び導電率が共に高くなる。なお、特に限定されるものではないが、このドーブ＝セミキノンラジカル状態(式C)の含有割合（ドーピングレベル）は、通常0.01～50%の範囲とすることが好ましい。

【0018】

電解酸化重合によりフィブリル状ポリマーを得る場合には、芳香環を有する化合物を含む溶液中に作用極及び対極となる一対の電極板を浸漬し、両極間に前記芳香環を有する化合物の酸化電位以上の電圧を印加するか、または該芳香環を有する化合物が重合するのに十分な電圧が確保できるような条件の電流を通電すればよく、これにより作用極上にフィブリル状ポリマーが生成する。この電解酸化重合法によるフィブリル状ポリマーの合成方法の一例を挙げると、作用極及び対極としてステンレススチール、白金、カーボン等の良導電性物質からなる板や多

孔質材などを用い、これらを H_2SO_4 、 HBF_4 等の酸及び芳香環を有する化合物を含む電解溶液中に浸漬し、両極間に $0.1\sim 1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $0.2\sim 100\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流を通電して、作用極側にフィブリル状ポリマーを重合析出させる方法などが例示される。ここで、芳香環を有する化合物の電解溶液中の濃度は、 $0.05\sim 3\text{mol/L}$ が好ましく、 $0.25\sim 1.5\text{mol/L}$ がより好ましい。また、電解溶液には、上記成分に加え、pHを調製するために可溶性塩等を適宜添加してもよい。

【0019】

このようにして作用極上に得られたフィブリル状ポリマーは、水や有機溶剤等の溶媒で洗浄し、乾燥させて本発明の製造法の原料に供される。この場合、濾過や乾燥の方法は特に制限されるものではないが、乾燥方法としては、風乾、真空乾燥の他、流動床乾燥装置、気流乾燥機、スプレードライヤー等を使用した方法を例示することができる。

【0020】

本発明の製造方法では、上述したように、上記炭素繊維のドーピングレベルを調節することにより、得られる炭素繊維の導電率及び残炭率を制御することができるが、ドーピングレベルの調節は、得られたフィブリル状ポリマーを何らかの方法で還元すればよく、その手法に特に制限はない。具体例としては、アンモニア水溶液又はヒドラジン水溶液などに浸漬する方法、電気化学的に還元電流を付加する方法などが挙げられる。この還元レベルによりフィブリル状ポリマーに含まれるドーパント量の制御を行うことができ、この場合、還元処理によってフィブリル状ポリマー中のドーパント量は減少する。また、重合時において酸濃度を制御することにより重合過程でドーピングレベルをある程度調節することもできるが、ドーピングレベルが大きく異なる種々のサンプルを得ることは難しく、このため上記還元法が好適に採用される。なお、このように含有割合を調節したドーパントは、後述する焼成処理後も、その焼成条件を制御することによって得られた炭素繊維中に保持され、これにより炭素繊維の導電率及び残炭率が制御される。

【0021】

本発明の炭素繊維の製造方法では、上記フィブリル状ポリマーを不活性ガス雰

囲気等の非酸化性雰囲気中で焼成することにより、該フィブリル状ポリマーを炭化して炭素繊維を得る。焼成条件としては特に限定されるものではなく、炭素繊維の用途により最適導電率となるように設定すればよいが、特に高導電率を必要とする場合は、温度500～3000℃、好ましくは600～2800℃で、0.5～6時間とすることが好ましい。なお、非酸化性雰囲気としては、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、ヘリウム雰囲気等を挙げることができ、場合によっては水素雰囲気とすることもできる。

【0022】

本発明の製造方法で得られる炭素繊維は、直径が30～数百nm、好ましくは40～500nmであり、長さが0.5～100000 μ m、好ましくは1～10000 μ mであり、表面抵抗が $10^6 \sim 10^{-2} \Omega$ 、好ましくは $10^4 \sim 10^{-2} \Omega$ である。また、本発明の製造方法では、残炭率が95～30%、好ましくは90～40%である。

【0023】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【0024】

(実施例1)

アニリンモノマー 1.0mol/Lと HBF_4 2.0mol/Lとを含む酸性水溶液中に白金板からなる作用極を設置し、対極として白金板を使用し、室温にて25mA/cm²の定電流で30分間電解重合を行い、ポリアニリンを作用極上に電析させた。得られたポリアニリン膜をイオン交換水で充分洗浄した後、一昼夜風乾させ、更に24時間真空乾燥してポリアニリンを得た。SEMで観察したところ、直径が100～200nmのフィブリル状ポリアニリンが絡み合ったような状態で得られていることを確認した。写真を図1に示す。ここで、写真の右上及び左下に本発明にかかわるフィブリル状ポリアニリンが写っている。

【0025】

上記ポリアニリンをAr雰囲気中2.5℃/分の昇温速度で1200℃まで加熱し、その後1200℃で1時間保持して焼成処理した。得られた焼成物をSEMで観察した

ところ、直径が100~200nmであり、焼成処理前とほとんど同様な形状の炭素繊維が得られていることが確認できた。写真を図2に示す。ここで、写真の右下及び左下に本発明のフィブリル状炭素繊維が写っている。

【0026】

(実施例2)

アニリンモノマー 0.5mol/Lと HBF_4 1.0mol/Lとを含む酸性水溶液中にカーボンペーパー〔東レ製〕からなる作用極を設置し、対極として白金板を使用し、室温にて10mA/cm²の定電流で2分間電解重合を行い、ポリアニリンを作用極上に電析させた。得られたポリアニリンをイオン交換水で洗浄後、24時間真空乾燥した後、SEMで観察したところ、カーボンペーパーを構成している炭素繊維上に直径が50~100nmのフィブリル状ポリアニリンが得られていることを確認した。

【0027】

上記ポリアニリンをAr雰囲気中3℃/分の昇温速度で900℃まで加熱し、その後900℃で1時間保持して焼成処理した。得られた焼成物をSEMで観察したところ、直径が40~100nmの炭素繊維が、カーボンペーパー上に得られていることを確認した。

【0028】

(従来例1)

原料としてフェノール球(UA-30)を用い、窒素雰囲気中、3℃/分の昇温速度で800℃まで加熱し、その後800℃で1時間焼成処理し、得られた炭素材料(焼成物)を粉碎して炭素質粉体を得た。

【0029】

上記のようにして得られた各炭素繊維及び炭素質粉末について、残炭率を測定した。また、各炭素繊維及び炭素質粉末を加圧ペレット成形し、表面抵抗計(三菱油化製Lorestal IP、或いはHirestal IP)にて表面抵抗を測定した。

【0030】

【表 1】

| | 残炭率 (%) | 表面抵抗 (Ω) |
|-------|------------|----------------------|
| 実施例 1 | 65 | 0.2 |
| 実施例 2 | 70 | 1.0 |
| 従来例 1 | 40 | 1×10^3 |

【0031】

表 1 から、従来例に比べ実施例の炭素繊維は、残炭率が高く、表面抵抗が低い
ため導電性に優れることが分かる。

【0032】

【発明の効果】

本発明によれば、紡糸工程及び不融化工程を必要とせず、残炭率が高く且つ導
電性に優れ、特に30～数百nmの繊維径の炭素繊維を効率良く得ることができ、更
に得られる炭素体の導電率等の電気特性を制御することが可能な炭素繊維の製造
方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

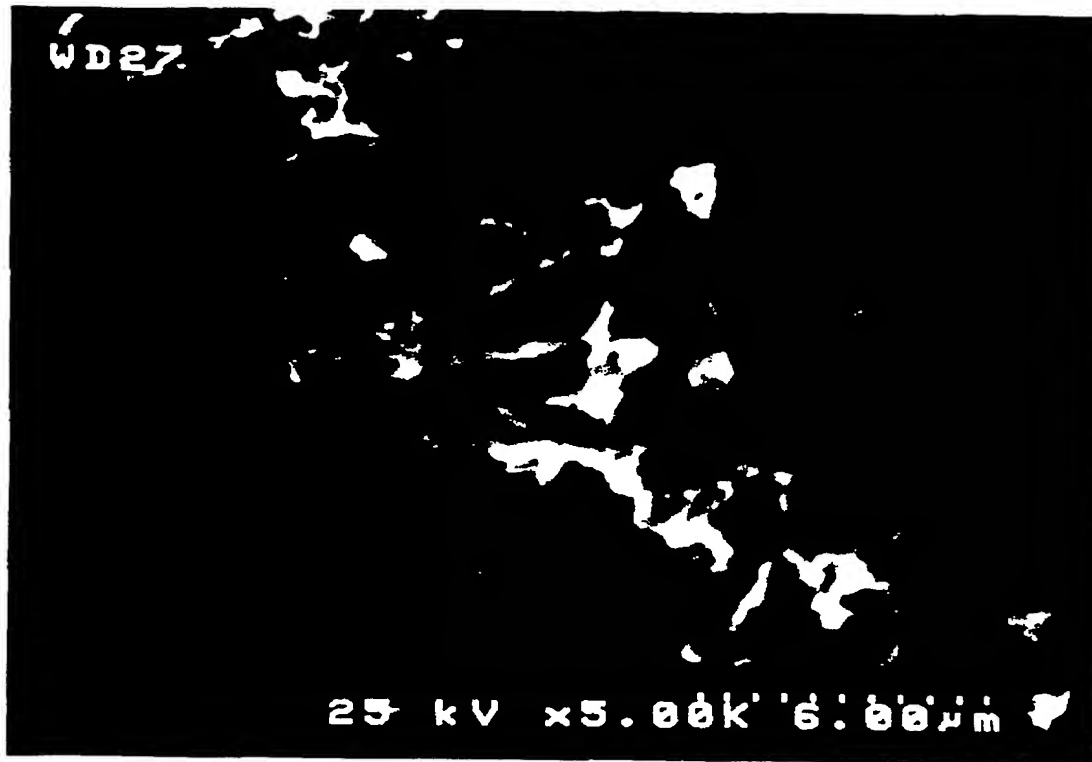
【図 1】 実施例 1 で製造したフィブリル状ポリアニリン（焼成前）のSEM写
真である。

【図 2】 実施例 1 で製造した炭素繊維（焼成後）のSEM写真である。

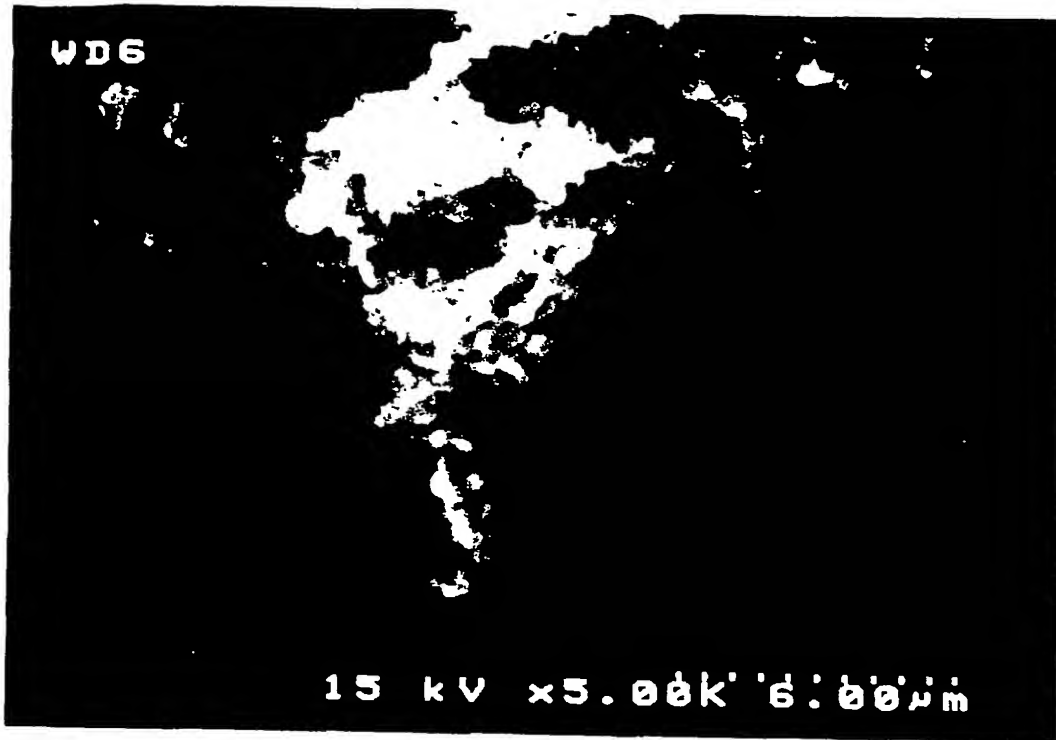
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 紡糸工程及び不融化工程を必要とせず、残炭率が高く且つ導電性に優れ、特に30～数百nmの繊維径の炭素繊維を効率良く得ることができ、更に得られる炭素繊維の導電率等の電気特性を制御することが可能な炭素繊維の製造方法を提供する。

【解決手段】 芳香環を有する化合物を酸化重合してフィブリル状ポリマーを得、該フィブリル状ポリマーを非酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とする炭素繊維の製造方法である。上記芳香環を有する化合物は、ベンゼン環を有する化合物及び／又は芳香族複素環を有する化合物であるのが好ましく、上記酸化重合は電解酸化重合であるのが好ましい。

【選択図】

図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名

株式会社ブリヂストン